

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-076058

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
C01B 33/00

---

(21)Application number : 2002-171597

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2002

(72)Inventor : KONYA YOSHIHARU  
WATANABE KOICHIRO  
UENO SUSUMU

---

(30)Priority

Priority number : 2001183101    Priority date : 18.06.2001    Priority country : JP

---

## (54) ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developer having excellent fluidity, cleaning property and uniform and stable electrified charges by adding specified particles.

SOLUTION: The electrostatic image developer is characterized in that it contains complex oxide fine particles of amorphous spheric silica and titanium oxide which are prepared by spraying and combusting siloxane and an organic titanium compound in flames and which have 10 to 300 nm particle size, 10 to 100 m<sup>2</sup>/g specific surface area and 1 to 99 wt.% titanium oxide content.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-76058  
(P2003-76058A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)	
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4	2 H 0 0 0
	3 7 1		3 7 1	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/00		C 0 1 B 33/00		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-171597(P2002-171597)  
(22) 出願日 平成14年6月12日 (2002.6.12)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-183101(P2001-183101)  
(32) 優先日 平成13年6月18日 (2001.6.18)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(72) 発明者 紺谷 義治  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内  
(72) 発明者 渡邊 浩一郎  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内  
(74) 代理人 100079304  
弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像剤

(57) 【要約】

【解決手段】 シロキサンと有機チタン化合物とを火炎中で噴霧燃焼して得られ、粒子径が10~300nm、比表面積が10~100m<sup>2</sup>/g、酸化チタンが1~99重量%含まれる非晶質球状シリカ・酸化チタンの複合酸化物微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

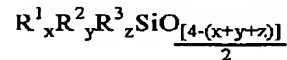
【効果】 本発明によれば、トナーに添加することにより、流動性、クリーニング性に優れ、帯電量が均一かつ安定な現像剤が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シロキサンと有機チタン化合物とを火炎中で噴霧燃焼して得られ、粒子径が10～300nm、比表面積が10～100m<sup>2</sup>/g、酸化チタンが1～99重量%含まれる非晶質球状シリカ・酸化チタンの複合酸化物微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項2】 複合酸化物微粒子が、実質的に塩素を含まないものであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像剤。

【請求項3】 有機チタン化合物が、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、アルキルチタ



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに同一又は異種の炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基を示し、x、y、zは0～3の整数で、x+y+z=1～3である。)で示される単位を導入した疎水化微粒子であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の静電荷像現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法における静電荷像を現像するために使用する静電荷像現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別でき、そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等に優れていることが必要である。

【0003】これら流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性を向上させ、帯電性を調整、かつ安定化することを目的として、いわゆる外添剤としてトナー粒子より粒子径の小さいシリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子を添加することが行われている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、コピー速度は高速化され、流動性、クリーニング性の向上、帯電性の安定化及び均一化がより一層要求されている。また、より高画質化のために小粒子径トナーが使用されてきているが、小粒子径トナーは、通常使用されている粒子径のトナーと比較して粉体流動性が悪く、帯電性は外添剤等の添加物の影響を受け易い。このため、トナーに添加されるシリカ微粒子等の無機微粒子の種類と粒子径によっては、必ずしも流動性、帯電性、クリーニング性において満足する結果が得られず、添加する無機微粒子の選定が

ン化合物又はチタンキレート化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】 複合酸化物微粒子がシロキサンと有機チタン化合物を同時に噴霧して火炎中で酸化燃焼して製造したものであり、その際バーナーに供給するシロキサン、有機チタン化合物、助燃ガス、支燃ガス基準で、シロキサン、有機チタン化合物、助燃ガスの燃焼断熱火炎温度を1、650℃以上4、000℃以下としたことを特徴とする請求項1、2又は3記載の静電荷像現像剤。

【請求項5】 複合酸化物微粒子が表面に下記式(1)【化1】

(1)

重要である。通常使用されているシリカ微粒子は、一次粒子の平均粒子径が10～20nmと小さいため、粒子同士の凝集性が強く、シリカ微粒子の分散性が悪くなり、流動性、クリーニング性を十分に発揮できないという問題がある。また、球状シリカ微粒子を用いることにより、流動性の向上、高帯電量化には効果が得られるが、帯電量が過大になるとトナー担持体との静電付着力が強くなり、現像性が低下し、画像濃度が薄くなった、濃度ムラが生じる。また、使用するシリカ微粒子中に不純物が含まれると現像剤の帯電性に影響を与える。

【0005】一方、帯電量を制御する目的で、低帯電性の酸化チタン微粒子が更に添加される。しかし、従来用いられている結晶性の酸化チタン微粒子は、粒子形状が球状でないため、流動性、分散性が悪く、帯電量を調整するために結晶性の酸化チタン微粒子を多く添加すると、流動性が悪くなり、かつ分散不良により、トナー担持体からの現像剤の遊離が起こり易く、画像にカブリ(地汚れ)を生じる。よって、流動性は球状シリカ微粒子の利点を活かし、帯電量はシリカ微粒子と酸化チタン微粒子の配合により調整するという方法がとられている。しかし、これらの機能を十分に安定して発揮するには、シリカ微粒子と酸化チタン微粒子が所定の配合比率で均一に完全混合されることが必要であるが、微粒子の完全混合は困難であり、偏析が生じ、帯電性が局所的にばらつき易いという問題がある。

【0006】従って、本発明の目的は、前記問題点を踏まえ、流動性、クリーニング性に優れ、帯電性が安定した静電荷像現像剤を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、トナー粒子に添加する無機微粒子として、シロキサンと有機チタン化合物とを火炎中で噴霧燃焼することによって得られ、粒子径が10～300nm、比表面積が10～100m<sup>2</sup>/g、酸化チタンが1～99重量%

含まれる非晶質球状シリカ・酸化チタンの複合酸化物微粒子を添加することにより、流動性、クリーニング性に優れ、帯電性が均一かつ安定した静電荷像現像剤が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】従って、本発明は、下記の静電荷像現像剤を提供する。

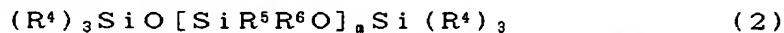
(1) シロキサンと有機チタン化合物とを火炎中で噴霧燃焼して得られ、粒子径が10～300nm、比表面積が10～100m<sup>2</sup>/g、酸化チタンが1～99重量%含まれる非晶質球状シリカ・酸化チタンの複合酸化物微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

(2) 複合酸化物微粒子が、実質的に塩素を含まないものであることを特徴とする(1)記載の静電荷像現像剤。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに同一又は異種の炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基を示し、x、y、zは0～3の整数で、x+y+z=1～3である。)で示される単位を導入した疎水化微粒子であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項記載の静電荷像現像剤。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の静電荷像現像剤は、トナー粒子にシリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子を添加することによって得られる。トナー粒子としては、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される公知のものが使用でき、必要に応じて帯電制御剤が添加されていてもよい。このトナーに用いられる結着樹脂は、特に限定されるものではなく、これにはスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレンなどのスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシルなどのアクリル酸(メタクリル酸)のエステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンなどのビニルケトン等の単独重合体又



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は互いに同一でも異なっていてよく、一価炭化水素基、アルコキシ基、又は水素原子[SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>O]<sub>n</sub>)

(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は上記と同様の意味を示し、n≧3の整数である。)で表される環状オルガノシロキサン又はこれらの混合物などのオルガノポリシロキサン類が挙げ

(3) 有機チタン化合物が、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、アルキルチタン化合物又はチタンキレート化合物であることを特徴とする

(1)又は(2)記載の静電荷像現像剤。

(4) 複合酸化物微粒子がシロキサンと有機チタン化合物とを同時に噴霧して火炎中で酸化燃焼して製造したものであり、その際バーナーに供給するシロキサン、有機チタン化合物、助燃ガス、支燃ガス基準で、シロキサン、有機チタン化合物、助燃ガスの燃焼断熱火炎温度を1,650℃以上4,000℃以下としたことを特徴とする(1)、(2)又は(3)記載の静電荷像現像剤。

(5) 複合酸化物微粒子が表面に下記式(1)

【化2】

は共重合体を例示することができるが、特に代表的な結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。また、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックスなども使用することができる。

【0010】また、トナーに用いられる着色剤も特に限定されるものではないが、これにはカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルなどが代表的なものとして例示される。また、このトナー粉末は、磁性材料を内包した磁性トナー粉末を用いることもできる。

【0011】本発明で使用されるシリカと酸化チタンの球状複合酸化物微粒子は、シロキサンと有機チタン化合物とを同時に噴霧して火炎中で酸化燃焼して製造したものである。

【0012】ここに使用されるシロキサンは、ハロゲンを含まない下記一般式(2)

を示し、m≧0の整数である。)で表される直鎖状オルガノシロキサン、下記一般式(3)

(3)

られる。

【0013】ここで、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>の一価炭化水素基としては、炭素数1～6のアルキル基、ビニル基等のアルケニ

ル基やフェニル基などが挙げられるが、中でもメチル、エチル、プロピル等の低級アルキル基、特にメチル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ等の炭素数1～6のものが挙げられるが、特にメトキシ基が好ましい。mは $m \geq 0$ の整数であるが、好ましくは0～100の整数、より好ましくは0～10の整数である。また、nは $n \geq 3$ の整数であるが、好ましくは3～10の整数、より好ましくは3～7の整数である。

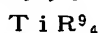
【0014】上記オルガノシロキサンとしては、例えばヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサ



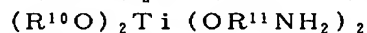
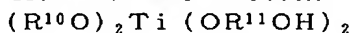
(式中、 $\text{OR}^7$ はアルコキシ基を示し、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ



(式中、 $\text{COR}^8$ は、アシル基を示し、フォルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヴァレリル基、キャプロイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基



(式中、 $\text{R}^9$ はアルキル基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などの炭素数1



(式中、 $\text{OR}^{10}$ はアルコキシ基を示し、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～8のものが挙げられ、 $\text{R}^{11}$ はアルキレン基で、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、メチルエチレン基などの炭素数1～8のものが挙げられる。)で表されるチタンキレート化合物が用いられる。

【0016】これらの有機チタン化合物は、常温で固体のものはシロキサン、又はメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコールやトルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤に溶かして用いることが好ましく、また、有機チタン化合物の分子量が大きくなるほど原料の有機チタン化合物当りの酸化チタンの生成率が低下し、経済性が劣るため、液状であって、経済効率から、酸化チタン生成率が0.2以上の有機チタン化合物が好ましい。これらの有機チタン化合物は、塩素を含まず、精製して得られたものであり、不純物を実質的に含まず高純度であることから、複合化用の原料として好適である。

【0017】これらのシロキサン及び有機チタン化合物は液状で混合し、又は個別にバーナーに導入し、バーナーに取付けられたノズルにより噴霧すればよい。シリカの性状と複合化した酸化チタンの機能が付与されるには、酸化チタンの含有量が1～99重量%、好ましくは5～95重量%がよく、燃焼酸化物が量論比となるようにシロキサンと有機チタン化合物を供給すればよい。

【0018】液状で噴霧する方法において、ノズルでの噴霧は空気又はスチームなどの噴霧媒体を用いる方法が

ン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどが挙げられる。これらのシロキサンは塩素などのハロゲンを含まず、精製して得られたものが好ましい。

【0015】一方、有機チタン化合物としては、テトラアルコキシチタン化合物、チタンアシレート化合物、アルキルチタン化合物又はチタンキレート化合物などが用いられ、実質的に塩素を含まないものが好ましい。具体的には、下記一般式(4)

(4)

基等の炭素数1～8のものが挙げられる。)で表されるテトラアルコキシチタン化合物、下記一般式(5)

(5)

などが挙げられる。)で表されるチタンアシレート化合物、下記一般式(6)

(6)

～8のものが挙げられる。)で表されるアルキルチタン化合物、下記一般式(7)又は(8)

(7)

(8)

あるが、有機チタン化合物として加水分解し易い性質のものを用いる場合は、噴霧媒体には除湿された圧縮空気又は窒素を用いることが好ましい。また、噴霧する方法としては液体自身の圧力による方法、遠心力を用いる方法もあり、これらの方法のいずれでもよい。噴霧液滴は完全に蒸発、熱分解して燃焼させるには微細にすることがよく、 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下がよい。このため、原料液(シロキサン、有機チタン化合物)の粘度は $25^\circ\text{C}$ において $500\text{cS}$ 以下、好ましくは $200\text{cS}$ 以下がよい。

【0019】噴霧されたシロキサンと有機チタン化合物の液滴は助燃ガスの補助火炎及び自己燃焼火炎により熱を受け、液滴の蒸発又は熱分解を伴いながら酸化燃焼し、シロキサンからシリカが、有機チタン化合物から酸化チタンが同時に気相中で合成され、融合するため、シリカと酸化チタンとが複合された球状複合酸化物微粒子が得られる。

【0020】燃焼により生成したシリカ及び酸化チタンの核粒子は、火炎の温度とシリカと酸化チタンの濃度、火炎内での滞留時間により合体成長し、最終の粒子径が決定されるが、特に火炎の温度の影響が大きい。火炎温度が低い場合、煙霧状シリカと同様に粒子径は $10\text{nm}$ 近くとなり、粒子を更に大きくするには、シリカの融点 $1,423^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは酸化チタンの融点 $1,640^\circ\text{C}$ 以上の高い火炎温度の中で合体成長させることが好ましい。

【0021】燃焼熱と過剰酸素(空気)量は火炎温度に大きな影響を与える。燃焼熱は完全燃焼とした場合、シ

ロキサン、有機チタン化合物及び助燃ガスの種類と供給量で決定される。シリカ源となるシロキサンは、例えば、直鎖状のヘキサメチルジシロキサンで1, 389 kcal/mol、8, 550 kcal/kg、環状のオクタメチルシクロテトラシロキサンで1, 974 kcal/mol、6, 650 kcal/kgであり、大きな燃焼熱が得られ、エネルギー効率が優れている。また、有機チタン化合物の燃焼熱は、例えば、テトライソプロポキシチタンで1, 623 kcal/mol、5, 710 kcal/kg、テトラブトキシチタンで2, 209 kcal/mol、6, 490 kcal/kgであり、チタンアセチルアセトナート（ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン）で2, 112 kcal/mol、5, 800 kcal/kgであり、有機チタン化合物はシロキサンと同様に大きな燃焼熱が得られ、シロキサンと有機チタン化合物を同時に燃焼させることにより、熱エネルギー効率のよい燃焼火炎が形成され、生成粒子の球状化が促進される。

【0022】シロキサンと有機チタン化合物の燃焼を安定に保ち、完全燃焼させるために、助燃ガスを用いて補助火炎を形成する。ここで、助燃ガスとしては燃焼後に残渣の残らないものであればよく、水素又はメタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素ガスのいずれでもよく、特に制限はない。

【0023】但し、助燃ガスが多いと燃焼により副生する二酸化炭素、水蒸気などにより燃焼排ガスが増加し、燃焼時のシリカ及び酸化チタンの濃度が減少するため、助燃ガスの使用量は原料シロキサンと有機チタン化合物を合計した原料1モル当り、2モル以下、好ましくは0.1~1.5モルが好ましい。

【0024】また、燃焼時に添加する支燃性ガスは、酸素又は空気のような酸素含有ガスのいずれでもよいが、正味の酸素量が不足するとシロキサン、有機チタン化合物、補助火炎に用いる可燃性ガス（助燃ガス）の燃焼が不完全となり、製品中に炭素分が残留し、一方、支燃性ガスが理論量より多くなると火炎中のシリカや酸化チタンの濃度が減少するとともに火炎温度が低下し、生成粒子の合体成長が抑制される傾向があり、更に大過剰の支燃性ガスを供給するとシロキサンや有機チタン化合物の燃焼が不完全となり、排気系の粉末捕集設備の負荷が増え、過大となることから好ましくない。また、火炎温度を高くするには支燃性ガスを酸素とし、理論量の酸素を供給することにより最も高い火炎温度が得られるが、燃焼が不完全となり易く、完全燃焼には少し過剰の酸素が必要である。よって、バーナーから供給する支燃性ガスは、燃焼に必要な理論酸素量の1.0~4.0倍モル、好ましくは1.1~3.0倍モルの酸素を含めばよい。

【0025】また、支燃性ガスはバーナーから供給する以外にバーナーに沿って外気を取り込み、補ってもよい。

【0026】本発明で使用されるシリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子は、粒子径が10nmより小さく、また比表面積が100m<sup>2</sup>/gより大きいと凝集が生じやすくなり、現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性が得られず、他方、粒子径が300nmより大きく、また比表面積が10m<sup>2</sup>/gより小さいと感光体の変性、削れ、トナーへの付着性の低下の問題が起こるため、粒子径は10~300nmであることが必要とされ、より好ましくは20~300nmである。また、比表面積は10~100m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは15~90m<sup>2</sup>/gである。

【0027】燃焼により生成する複合酸化物微粒子の粒子径を調整するには、火炎温度、シリカ及び酸化チタンの濃度、火炎内での滞留時間を調整すればよく、特に、本発明においては、火炎温度を制御するため、バーナーに供給するシロキサン、有機チタン化合物、助燃ガス、支燃ガス基準で計算により求められる断熱火炎温度を制御する。ここで、断熱火炎温度は、断熱系とみなして、燃焼により得られた熱量により燃焼後の生成もしくは残存するものが熱を消費して到達する温度である。よって、断熱火炎温度は、バーナーに供給するシロキサン、有機チタン化合物、助燃ガスの時間当りの燃焼熱量を $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$  (kcal/HR) としたとき、全燃焼熱量 $Q$ は $Q_1 + Q_2 + Q_3$ となる。

【0028】一方、燃焼により生成、副生、残存したシリカ、酸化チタン、水蒸気、二酸化炭素、酸素、窒素の時間当りの量を $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$ 、 $N_4$ 、 $N_5$ 、 $N_6$  (mol/HR)、比熱を $CP_1$ 、 $CP_2$ 、 $CP_3$ 、 $CP_4$ 、 $CP_5$ 、 $CP_6$  (kcal/mol<sup>o</sup>C)、断熱火炎温度を $t_a$  (°C)、室温を25°Cとしたとき、燃焼熱量と消費熱量は等価であり、

$$Q = (N_1 CP_1 + N_2 CP_2 + N_3 CP_3 + N_4 CP_4 + N_5 CP_5 + N_6 CP_6) (t_a - 25)$$

が得られる。

【0029】更には、JANAF (Joint Army-Navy-Air-Force) の熱化学表により、種々の化学物質について、絶対温度298°K (=25°C) を基準として絶対温度 $T^o$  K ( $T = t^oC + 273$ ) との標準エンタルピー差 $H^o_f - H_{298}$  (kJ/mol) が示されており、つまりある化学物質1モル当りの25°Cから $t^oC$  ( $t = T^oK - 273$ ) に至らせるのに消費される熱量を $E$  (kcal/mol) とおくと、 $E = CP (t - 25) = (H^o_f - H_{298}) \times 0.2389$

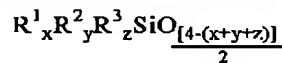
(但し、1 kJ = 0.2389 kcal) が容易に得られる。

【0030】よって、上記の式はシリカ、酸化チタン、水蒸気、二酸化炭素、酸素、窒素の298°K (25°C) から $T^o$  K ( $T = 273 + t^oC$ ) に至るモル当りの消費熱量をそれぞれ $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$ 、 $E_5$ 、 $E_6$  (k

cal/mol)とすると、

$Q = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + N_4 E_4 + N_5 E_5 + N_6 E_6$   
が成り立つ温度が断熱火炎温度 $t_a$ となる。

【0031】具体的には、この断熱火炎温度はシロキサン、有機チタン化合物の種類と供給量、酸素供給比などを調整して制御すればよい。過剰な酸素又は窒素などの燃焼に関与しない不活性ガスがバーナーから多く供給されると火炎温度が低下し、シリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子が微細となり、複合酸化物微粒子同士の合体成長が損なわれ、凝集体となるほか、排気捕集系の負荷が増大する。バーナーに供給するシロキサン、有機チタン化合物、助燃ガス、支燃ガス基準で、シロキサン、有機チタン化合物、助燃ガスの燃焼断熱火炎温度が1,650℃未満では複合酸化物微粒子が微細となり、粒子の合体成長による一体化が起こらず、凝集体となり、流動性を向上させる効果が得られず、かつ生産性、エネルギー効率ともに劣るため、断熱火炎温度は1,650℃以上、好ましくは1,700℃以上とすることが望ましい。また、不活性ガスや支燃性ガスを減らすことにより断熱火炎温度は高くなり、生成する粒子径は大き



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は互いに同一又は異なる炭素数1～6の非置換又は置換1価炭化水素基を示し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～3の整数で、 $x+y+z=1\sim3$ である。)で示される単位を導入した疎水化微粒子であることが好ましい。

【0035】ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基などが挙げられ、特にメチル基が好ましい。この式

(1)の単位導入は、公知のシリカ微粉末の表面改質方法に従って行えばよい。即ち、例えば一般式 $R^1_3SiNH SiR^1_3$ で示されるシラザン化合物を水の存在下において、気相、液相或いは固相で50～400℃で加熱し、過剰のシラザン化合物を除去することにより行うことができる。

【0036】一般式 $R^1_3SiNH SiR^1_3$ で示されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサペンチルジシラザン、ヘキサヘキシルジシラザン、ヘキサシクロヘキシルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジメチルテトラビニルジシラザン等が挙げられ、特に改質後の疎水性とその除去の容易さからヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0037】本発明の静電荷像現像剤は、トナー粒子に上記球状複合酸化物微粒子を添加することによって得ら

くなるが、断熱火炎温度が4,000℃を超えると粒子径が300nmより大きく、比表面積が10m<sup>2</sup>/gより小さくなるため、断熱火炎温度は4,000℃以下、好ましくは3,800℃以下が望ましい。

【0032】このほか、燃焼炉の壁への粉の付着を防止するため、または燃焼後の排ガスを冷却するために空気や窒素などの不活性ガスを導入することについての制限はない。燃焼により得られた球状複合酸化物微粒子は排ガスに同伴され、排気途中に設けられたサイクロン、気流分級機、バグフィルターなどにより分離捕集され、回収される。

【0033】このようにして粒子径が10～300nm、比表面積が10～100m<sup>2</sup>/g、酸化チタンが1～99重量%含まれ、実質的に塩素を含まないシリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子を製造することができる。

【0034】本発明で使用されるシリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子は、温度及び湿度による帯電量の変化をなくするため、その表面に下記式(1)



れるが、この球状複合酸化物微粒子の配合量は、トナー100重量部に対して0.01重量部より少ないとトナーの流動性が不充分となるし、20重量部より多いと帯電性に悪影響を及ぼすため、球状複合酸化物微粒子の配合量は、トナー100重量部に対して0.01～20重量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。また、必要に応じ、帯電制御剤、離型剤、ワックス等の添加剤を配合することもできる。

【0038】この混合方法は、任意の方法で行えばよく、例えばV型、二重円錐型の容器回転型混合機、リボン型、スクリー型の攪拌羽根付き混合機、高速剪断流動混合機、ボールミル等によって行うことができるが、この球状複合酸化物微粒子はトナー粒子表面に付着していても、融着されていてもよい。

【0039】本発明のシリカと酸化チタンとの球状複合酸化物微粒子を添加した静電荷像現像剤は、一成分現像剤として使用できるが、それをキャリアと混合して二成分現像剤としても使用できる。

【0040】二成分現像剤として使用する場合には、上記球状複合酸化物微粒子は予めトナーに添加せず、トナーとキャリアの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。

【0041】キャリアは、平均粒子径がトナーの粒子径とほぼ同じか、または300μmまでの粒子であり、これには鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、ガラスビーズ、粒状シリコンなどの公知のものが例示されるが、これらはその表面をフッ素樹脂、アクリル樹



脂、シリコン樹脂などでコーティングされたものであってもよい。

【0042】本発明の静電荷像現像剤は、感光体或いは静電記録体に形成された静電潜像の現像に用いることができる。即ち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコンなどの無機光導電材料、フタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料などの有機光導電材料からなる感光体に、電子写真的に静電潜像を形成するか或いはポリエチレンテレフタレートのような誘導体を有する静電記録体に針状電極などで静電潜像を形成し、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法などの現像方法によって静電潜像に本発明の静電荷像現像剤を付着させてトナーを付着させる。

【0043】このトナー像は紙などの転写材に転写後、定着して複写物とされるが、感光体などの表面に残留するトナーはブレード法、ブラシ法、ウェブ法、ロール法などの方法でクリーニングすることができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0045】【実施例1～8】ヘキサメチルジシロキサン又はオクタメチルシクロテトラシロキサンとテトライソプロポキシチタン又はチタンアセチルアセトナート（ジイソプロポキシビスアセチルアセトナートチタン）の混合液を室温下、液状で堅型燃焼炉の頂部に設けられたバーナーに供給し、バーナー先端部に取り付けられた噴霧ノズルにおいて噴霧媒体の空気により微細液滴に噴霧し、プロパンの燃焼による補助火炎により燃焼させた。支燃性ガスとしてバーナーから酸素、空気を供給した。このときのヘキサメチルジシロキサン又はオクタメチルシクロテトラシロキサン、テトライソプロポキシチタン又はチタンアセチルアセトナートの混合比、混合原料液、プロパン、酸素、噴霧用を含む空気の供給量及び断熱火炎温度を表1及び表2に示す。

【0046】ここで、実施例1における断熱火炎温度の計算例を表3に記載した。

【0047】生成したシリカと酸化チタンの球状複合酸化物微粉末はバグフィルターで捕集し、回収した。この球状複合酸化物微粉末500gを5リットルの加熱、冷却用ジャケット付き高速攪拌混合機に仕込み、500r.p.m.で攪拌しながら、密閉下で純水25gを噴霧供給し、その後、攪拌を10分継続した。続いて、ヘキサメチルジシラザンを25g添加し、密閉下で攪拌を60分行い、その後、攪拌加熱し、150℃で窒素を通気しながら生成したアンモニアガス及び残存する処理剤を除去し、疎水化球状複合酸化物微粉末を得た。

【0048】得られた疎水化球状複合酸化物微粉末のBET比表面積をマイクロ・ソーパ4232II（マイクロ・データ製）で測定し、粒子径は電子顕微鏡（SE

M）で測定し、得られた写真から粒子形状を解析装置ルーゼックスF（ニレコ社）で測定した結果、粒子は全て短径と長径の比で表した球形度が0.85以上の球状であった。酸化チタン含有率、比表面積、粒子径の測定結果を表1及び表2に示す。また、不純物の塩素分はイオンクロマトグラフィーで測定したが、0.1ppm未満であった。

【0049】次に、Tg60℃、軟化点110℃のポリエステル樹脂96重量部と色材としてカーミン6BCを4重量部添加し、熔融混練り、粉碎、分級後、平均粒子径7μmのトナーを得た。このトナー40gに上記疎水化球状複合酸化物微粉末1gをサンプルミルにて混合し、現像剤とした。得られた現像剤の流動性、クリーニング性及び帯電量の安定性を下記方法で評価した。その評価結果を表1及び表2に示す。

【0050】【比較例1】噴霧燃焼時の酸素、空気の供給量を多くして断熱火炎温度を1,650℃未満とした以外は、疎水化処理条件、トナーへの添加量を実施例1と同様にして現像剤を作成した。燃焼時の原料供給量、バーナーガス条件、断熱火炎温度並びに疎水化微粒子の比表面積、粒度分布、現像剤の流動性、クリーニング性及び帯電量の安定性の評価結果を表2に示す。

【0051】【比較例2】有機チタン化合物を加えず、ヘキサメチルジシロキサンのみで噴霧燃焼し、酸化チタンが含まれない球状シリカ微粉末を作製した以外は疎水化条件、トナーへの添加量を実施例1と同様にして現像剤を作成した。燃焼時の原料供給量、バーナーガス条件、断熱火炎温度並びに疎水化微粒子の比表面積、粒度分布、現像剤の流動性、クリーニング性及び帯電量の安定性の評価結果を表2に示す。

【0052】＜流動性の評価方法＞凝集度を測定し、流動性を評価した。測定機としてマルチテスター（株）セイシン企業製）を用いた。即ち、現像剤3gを上から篩い目開きが250μm、150μm、75μmの篩いを順に上から重ね、測定ユニットの上に置き、振幅1mmで60秒間振動させ、上記の上、中、下の篩いに残留した粉末重量がそれぞれW<sub>1</sub>（g）、W<sub>2</sub>（g）、W<sub>3</sub>（g）のときの凝集度を次式により求めた。凝集度は6%未満が良いとされる。

$$\text{凝集度}(\%) = (W_1 + W_2 \times 0.6 + W_3 \times 0.2) \times 100 / 3$$

【0053】＜クリーニング性の評価方法＞有機感光体を用いたプリンターに現像剤と50μmのフェライトコアにパーフロロアルキルアクリレート樹脂とアクリル樹脂をコートしたキャリアを現像剤100重量部にに対し8重量部の割合で混合し、2成分現像剤を調製した。2成分現像機に該2成分現像剤をスタート剤とし、現像剤を補充剤として10,000枚のプリントテストを実施した。このとき、感光体への現像剤の付着は、全ベタ画像での白抜けとして感知した。



【0054】＜帯電量安定性の評価方法＞前記実施例の1成分現像剤を1成分現像機に充填し、10,000枚のプリントテストを行い、普通紙に転写、定着した画像

について、そのカブリレベルを色差計で測定した。

【0055】

【表1】

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
シロキサンの種類	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン	オクタメチルシクロテトラシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン
有機チタン化合物の種類	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン
シロキサン:有機チタン化合物重量混合比	3:2	3:1	2:3	1:2	2:1	1:6
混合原料供給量 (kg/HR)	4.0	6.0	4.0	3.6	6.6	4.9
プロパン供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
酸素供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	10.0	10.0	9.0	8.0	10.0	10.0
空気供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	20.0	18.0	28.0	35.0	15.0	20.0
断熱火炎温度 (°C)	2,423	3,360	2,071	1,712	3,387	2,372
酸化チタン含有率 (wt%)	20.2	11.2	36.3	43.1	14.8	69.5
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	40	30	60	80	30	45
粒度分布 (nm)	40~200	60~300	30~150	20~100	60~300	40~180
流動性(凝集度%)	3.9	3.8	5.1	5.5	3.4	3.9
クリーニング性	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし
帯電量安定性(カブリレベル%)	1.2	1.3	1.5	2.0	1.4	1.2

【0056】

【表2】

項目	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
シロキサンの種類	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン	ヘキサメチルジシロキサン
有機チタン化合物の種類	チタンアセチルアセトナート	テトライソプロポキシチタン	テトライソプロポキシチタン	なし
シロキサン:有機チタン化合物重量混合比	3:1	7:1	1:1	1:0
混合原料供給量 (kg/HR)	3.6	7.0	3.0	4.2
プロパン供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	0.2	0.3	0.2	0.2
酸素供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	10.0	11.0	7.0	12.0
空気供給量 (Nm <sup>3</sup> /HR)	18.0	18.0	40.0	22.0
断熱火炎温度 (°C)	2,499	3,785	1,410	2,543
酸化チタン含有率 (wt%)	9.0	5.4	27.5	0
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	35	15	120	45
粒度分布 (nm)	50~250	100~300	10~50 凝集粒	50~250
流動性(凝集度%)	3.8	3.5	25	4.0
クリーニング性	白抜けなし	白抜けなし	白抜けあり	僅かに白抜けあり
帯電量安定性(カブリレベル%)	1.3	1.2	9.8	6.1

【0057】

【表3】

燃焼熱量			
燃料	供給量 (mol/HR)	燃焼熱 (kcal/mol)	燃焼熱量 (kcal/HR)
ヘキサメチルシロキサン	14.78	1,389	20,530
テトライソプロピルチタン	5.63	1,623	9,140
プロパン	8.93	488	4,360
合計			34,030
消費熱量			
生成物、残存物	生成量 N (mol/HR)	E (kcal/mol) ; 25→2,423℃	消費熱量・NE (kcal/HR)
シリカ	29.56	43.23	1,280
酸化チタン	5.63	49.91	280
窒素	705.4	19.48	13,740
酸素	310.7	20.54	6,380
二酸化炭素	183.0	32.01	5,860
水蒸気	247.5	26.22	6,490
合計			34,030

## 【0058】

【発明の効果】本発明によれば、特にハロゲンを含まない精製されたシロキサン、有機チタン化合物を原料とすることにより、実質的に塩素を含まず、シリカと酸化チタンとの高純度の非晶質球状複合酸化物微粒子が得られ、燃焼温度が高く、シリカ及び酸化チタンの核粒子の発生数が多くなることから、複合酸化物微粒子の合体成

長が促進されることにより、粒子径が10～300 nm、比表面積が10～100 m<sup>2</sup>/gの酸化チタンを1～99重量%含むシリカ・酸化チタンの球状複合酸化物微粒子が得られ、好ましくは更にこれを疎水化処理し、トナーに添加することにより、流動性、クリーニング性に優れ、帯電量が均一かつ安定な現像剤が得られるという有利性が与えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 上野 進  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB02 CA26 CB07 CB13  
EA05 EA10  
4G072 AA37 BB05 DD05 DD06 GG03  
HH28 JJ44 JJ45 JJ46 JJ47  
MM01 RR03 RR11 RR30 TT01  
TT05 UU30